

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU  
BILTHOVEN

Rapport nr. 502501057

**Validatie en prestatiekenmerken van de  
elementanalyse van koolstof, stikstof en  
zwavel in vaste stoffen**

L. Fokkert en R.F.M.J. Cleven

september 1997

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM in het kader van project nr. 502501 'Analytisch-chemische meetmethoden'

This investigation has been performed in order and for account of the Board of directors of RIVM within the framework of project 502501

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,  
tel. 030 2749111, fax 030 2742971

**VERZENDLIJST**

- 1 Directie RIVM
- 2 Dr. H.A. van 't Klooster
- 3 Dr. ir. A. de Jong
- 4 Ir. R. van den Berg
- 5 Ir. W. van Duivenboden
- 6 D. Wever
- 7 Dr. H.J.P. Eijsackers
- 8 Mw. E.A.M. Mathijssen-Spiekman
- 9 Dr. ir. W.J.G.M. Peijnenburg
- 10 Dr. R.M. van Aalst
- 11 Ir. A.H.M. Bresser
- 12 Drs. L.H.M. Kohsiek
- 13 Ir. J.J.G. Kliest
- 14 Dr. M.G. Mennen
- 15 Ir. H.J. van de Wiel
- 16 Dr. ir. M.A.G.T. van den Hoop
- 17 Dr. R. Ritsema
- 18 Dr. J.L.M. de Boer
- 19 F.G. van Esseveld
- 20 Mw. E. Smit
- 21 Mw. M.E. Boshuis-Hilverdink
- 22 Mw. G.W.N. Nagtegaal-Wouterse
- 23 E.R. Cairo
- 24 Mw. A.A. Hoegee-Wehmann
- 25 J.J. van Staden
- 26 M. de Graaf
- 27 J. Neele
- 28-29 Auteurs
- 30 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 31 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 32 Bibliotheek RIVM
- 33-53 Bureau Rapportenbeheer
- 54 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 55-60 Secretariaat LAC

**INHOUDSOPGAVE**

	<u>Pagina</u>
Verzendlijst	2
Abstract	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
1.1 Principe	8
1.2 Applicaties	9
2. Materiaal en methoden	11
2.1 Monstername en monstervoorbewerking	11
2.2 Materialen	11
2.3 Methoden	12
2.4 Berekening elementconcentratie in monster	16
3. Resultaten	17
3.1 Optimalisatie chromatogrammen	17
3.2 Bepaling van de "flash combustion check" met verschillende zuurstofdrukken	19
3.3 Bepalen monstergrootte bij verschillende zuurstofdrukken	19
3.4 Monstercontainers	21
3.5 Aantoonbaarheidsgrens	23
3.6 Keuze controlestandaard	24
3.7 Analyseresultaten bodemonsters vergelijken met eerdere resultaten	26
3.8 Juistheid/systematische afwijking	27
3.9 Validatie berekeningen EAGER 100 en EAGER 200	28
3.10 Criteria blancowaarden en K'-factoren	28
3.11 Precisie, herhaalbaarheid en criteria controlekaart	29
3.12 Criteria duplo's	30
3.13 Criteria driftstandaard	30
4. Discussie en conclusies	31
Literatuur	35

## ABSTRACT

The Elemental Analyser Model EA 1108 (Carlo Erba) enables to determine nitrogen, carbon and sulphur in solid material, in a fast and simple way. The samples are packed into lightweight containers of tin and dropped at preset times into a vertical quartz tube, heated at 1020 °C, through which a constant flow of helium is maintained. When the samples are introduced, the helium stream is temporarily enriched with pure oxygen. Flash combustion takes place, primed by the oxidation of the container. Quantitative combustion is then achieved by passing the gases over  $W_2O_3$ . The mixture of the combustion gases is transferred over copper to eliminate excess of oxygen and after drying the water over  $MgClO_4$  introduced into a chromatographic column, heated at 57 °C. The individual components are then separated, eluted in the order  $N_2$ ,  $CO_2$  and  $SO_2$ , and measured by a thermal conductivity detector (TCD). The instrument is calibrated by combustion of the standard sulphanylamide and the calibration is controlled with the standard reference material (SRM) cystine. The total calibration takes place in 2 hours. The measurement of one single sample takes place in 15 minutes. Every ten samples the instrument is controlled with the standard sulphanylamide.

After optimization of the instrument, a Standard Operating Procedure (SOP) for the determination of carbon, nitrogen and sulphur in solid material, has been formulated. The detection limit is for carbon 2 mg/g, for nitrogen 2 mg/g, and for sulphur 5 mg/g. The accuracy for the measurement in cystine is for carbon 3 mg/g (1.0 %), for nitrogen 6 mg/g (5.1%), and for sulphur 6 mg/g (2.2 %).

## SAMENVATTING

De elementanalyse van koolstof, stikstof en zwavel in vaste monsters kan eenvoudig en relatief snel worden uitgevoerd met de Elemental Analyzer (Model EA 1108) van Fisons Instruments in diverse typen vaste stof monsters. Een hoeveelheid monster wordt afgewogen en de Elemental Analyzer bepaalt de elementgehalten in de gewenste eenheid. De kalibratie en de controle van de kalibratie duurt in totaal 2 uur. Een enkelvoudige analyse duurt vervolgens ongeveer 1 kwartier. Na optimalisatie van het apparaat en de methode is een Standard Operating Procedure (SOP) uitgebracht voor de elementanalyse van koolstof, stikstof en zwavel in vaste stoffen. De aantoonbaarheidsgrens bedraagt voor stikstof 2 mg/g, voor koolstof 2 mg/g en voor zwavel 5 mg/g. De precisie in cystine is voor stikstof 6 mg/g (5,1%), voor koolstof 3 mg/g (1,0%) en voor zwavel 6 mg/g (2,2%).

## 1. INLEIDING

De vraag naar elementanalyses van koolstof (C), stikstof (N) en zwavel (S) in meerdere soorten vaste stof matrices, waaronder bladeren, naalden, mossen en grond, bij het Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC), leidde eind 1995 tot de aanschaf van Carlo Erba Elemental Analyzer Model EA 1108 van Fisons Instruments, bij LAC de 'CNS-analyzer' genoemd. Met deze Analyzer kunnen in beginsel ook de elementen waterstof (H) en zuurstof (O) worden bepaald. In dit rapport zal het onderzoek zich richten naar de validatie en de prestatiekenmerken van de CNS-analyzer voor de bepaling van C, N en S. De bij de CNS-analyzer horende software en een passende monsterwisselaar zijn aanvankelijk van een zusterlaboratorium overgenomen. In november 1996 is een nieuwe versie van de software geïnstalleerd, en is ook een microbalans aan de CNS-apparatuur gekoppeld, waardoor de monstermassa's automatisch in het rekensysteem van de CNS-analyzer worden gebracht. Daarom kent dit onderzoek twee gescheiden delen. Na de installatie in december 1995 en na een testfase heeft het eerste gedeelte van het onderzoek plaatsgevonden, in de periode februari tot mei 1996. Na de installatie van de nieuwe software en een microbalans heeft het tweede gedeelte van het onderzoek plaatsgevonden van december 1996 tot maart 1997. Het onderzoek is verricht door ing. L. Fokkert met dr.ir. R.F.M.J. Cleven als onderzoeksleider in het kader van het project 502501 'Analytisch-chemische meetmethoden' binnen onderzoeksplan 96/LAC/502501/CNS. Doel van het onderzoek is geweest te komen tot een SOP voor de elementanalyse van stikstof, koolstof en zwavel in vaste stof monsters.

Door de opwaardering van de CNS-analyzer met het nieuwe softwarepakket 'EAGER 200 for Windows' in plaats van 'EAGER 100' is de bediening eenvoudiger geworden. Met name het venster (de *window*) van de retentietijden van de componenten kan nu eenduidig worden vastgelegd. Als met EAGER 100 een chromatografische piek niet op de gewenste plaats geïdentificeerd wordt (beneden de aantoonbaarheidsgrens) dan de dichtstbijzijnde vaak ten onrechte benoemd als behorend bij de gezochte component. Een handmatige correctie is dan noodzakelijk. Ook moest bij EAGER 100 voor gebruik eerst de oude blancowaarden en kalibratiegegevens uit het geheugen van de computer verwijderd worden, voordat een nieuwe

kalibratie kon worden uitgevoerd. Bij EAGER 200 worden de oude gegevens van de blanco's en de K-factoren automatisch gewist.

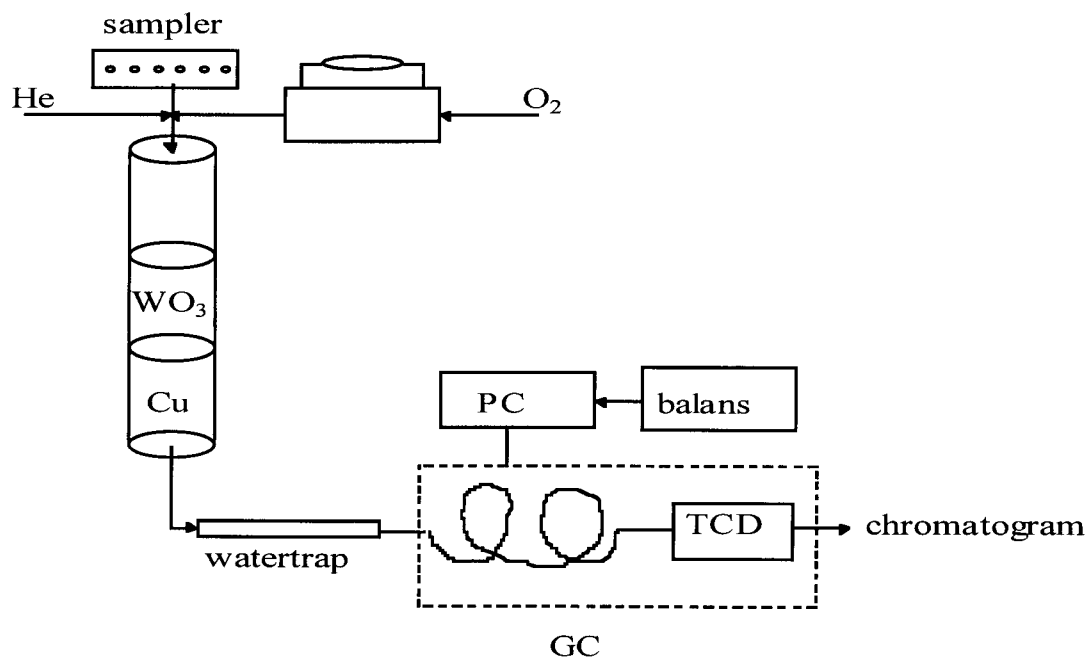
Dit (validatie)rapport is als volgt ingedeeld: De gebruikte materialen en methoden zijn in hoofdstuk 2 beschreven. De resultaten van het onderzoek zijn vermeld in hoofdstuk 3, en in hoofdstuk 4 volgen een discussie en conclusies.

Voor de optimalisatie van de methode zijn de volgende parameters onderzocht: de optimale waarde voor de heliumflow van het meetcircuit, de temperatuur van de gaschromatografische GC-kolom, de invloed van de zuurstofdruk, de monsterhoeveelheid en de grootte van de monstercontainers. De keuze van de controlestandaard wordt onderbouwd en de EAGER-programma's worden gevalideerd. Voorts zijn analyseresultaten vergeleken met die eerder verkregen zijn met Model EA 1106. De volgende prestatiekenmerken zijn onderzocht: juistheid, precisie, aantoonbaarheidsgrens, reproduceerbaarheid van de controlestandaard, herhaalbaarheid, de opbrengst van de betrokken elementen in verschillende standaarden en in standaard referentiemateriaal, en de criteria voor de blanco's, duplo's, kalibratie factoren (K'-factoren) en de driftstandaard.

De techniek is schoon en gebruikersvriendelijk en de bepaling is gebaseerd op de klassieke (verbrandings)methode van Pregel en Dumas [5, 6]. De Dumastechniek werd voor het eerst gepubliceerd in het jaar 1831. Deze techniek had aanvankelijk structuuropheldering als ondersteuning van de organische synthese als doelstelling. Het betrof meestal een micro-analyse gezien de beschikbare hoeveelheid monstermateriaal. De hoeveelheid monster die geanalyseerd werd lag vaak rond enkele milligrammen. Tegenwoordig wordt deze techniek niet alleen gebruikt voor de kwalificatie van stikstof, koolstof, waterstof, zwavel en zuurstof maar nu vooral ook voor de kwantificering.

## 1.1 Principe

Het vaste monster wordt afgewogen in een tinnen monstercontainer en overgebracht in een monsterwisselaar. De monstercontainer valt in een verticale reactorbuis van kwarts, waarin een temperatuur van 1020 °C heerst en waar een constant debiet helium door wordt geleid. Op het moment dat de tinnen monstercontainer in de reactorbuis valt smelt het tin en het helium wordt tijdelijk verrijkt met een overmaat zuurstof. Er vindt een "dynamic flash combustion" plaats waardoor de temperatuur tijdelijk oploopt tot ongeveer 1700-1800 °C. Het monster wordt volledig verbrand. Het mengsel van verbrandingsgassen wordt over wolframoxide geleid en katalytisch verder geoxideerd tot eenvoudige verbrandingsprodukten zoals  $N_2$ ,  $N_xO_y$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  en  $SO_3$ . Vervolgens wordt het gasmengsel over zuiver koper geleid om alle stikstofoxides te reduceren tot  $N_2$ , en  $SO_3$  tot  $SO_2$  en om de resterende zuurstof te binden. De tinnen monstercontainers worden verbrand tot tinoxide, dat op de kolom achterblijft. Doordat water op de zwavelpiek kan storen en het waterstofgehalte niet bepaald wordt, wordt water afgevangen in een kolom gevuld met magnesiumperchloraat (watertrap). In figuur 1 is het principe van de CNS-analyzer schematisch weergegeven.



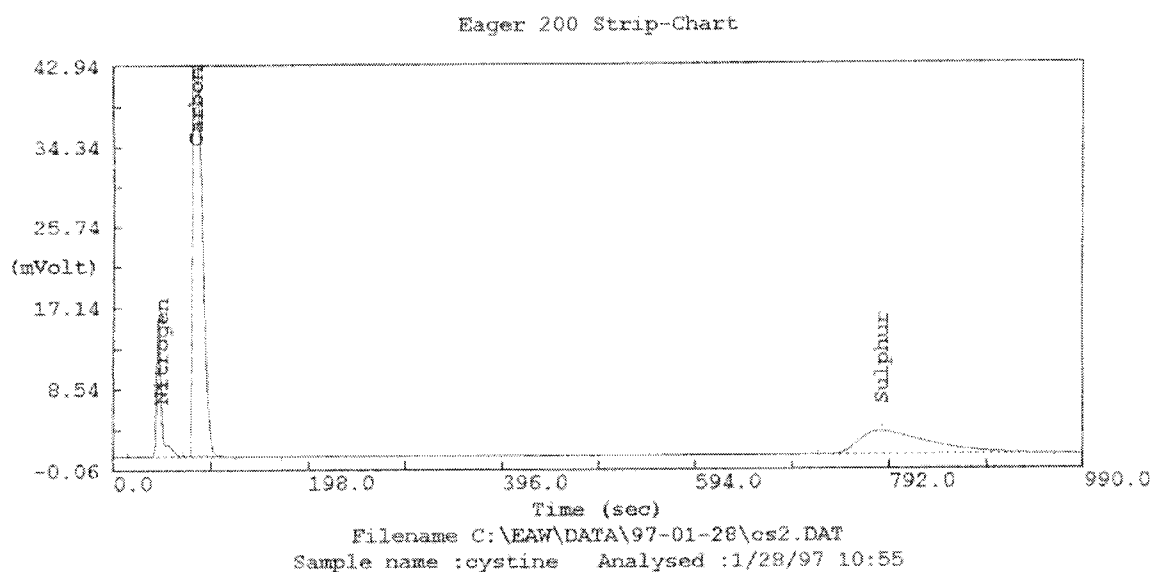
Figuur 1: Flowschema van de bepaling van koolstof, stikstof en zwavel



De na de watertrap overblijvende gassen  $N_2$ ,  $CO_2$  en  $SO_2$  worden gaschromatografisch, met helium als dragergas, over een gepakte kolom gescheiden. De detectie vindt plaats met een TCD (Thermal Conductivity Detector).

Het signaal wordt doorgegeven aan een computer voorzien van een EAGER softwarepakket waarmee de koolstof-, stikstof- en zwavelgehalten automatisch worden berekend.

In figuur 2 is het chromatogram van de analyse van de controlestandaard cystine weergegeven.



Figuur 2: Chromatogram van cystine

## 1.2 Applicaties

De CNS-analyzer kan in een aantal modificaties verschillende technieken toepassen om bepaalde elementen of elementcombinaties te meten: CHNS of CHN of O of S in diverse matrices, zoals organische/farmaceutische producten, vaste/vloeibare brandstoffen, grond, gesteente, graan, weefsels, tabak, eiwitten, vetten, polymeren, plastics, papier, rubber, metalen, silicaten en bodemmateriaal.

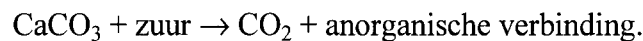
Er zijn verschillende technieken beschreven om organisch of anorganisch koolstof te analyseren met een CNS-analyzer [6], namelijk:

1. na een modificatie van de CNS-analyzer

De temperatuur van de reactorbuis van de CNS-analyzer kan terug gebracht worden tot 500 °C. Door bij deze temperatuur te werken wordt alleen het organisch koolstof omgezet naar CO<sub>2</sub>.

2. het monster aanzuren

Door het monster aan te zuren ontstaat er een reactie met carbonaatverbindingen:



Na het drogen van het monster worden de aanwezige organische verbindingen geanalyseerd met de CNS-analyzer.

3. het monster uitgloeien

Door het monster in een moffeloven te verhitten bij 550 °C ontleden de organische verbindingen. Na afkoelen kan het anorganisch koolstof worden bepaald met de CNS-analyzer.

Aan monsters die moeilijk verbranden kan vanadiumpentoxide of loodoxide worden toegevoegd voor een betere verbranding.

Ook vloeibare monsters kunnen geanalyseerd worden. Dan wordt eerst chromosorb in de monstercontainer gebracht en daarbij vervolgens het monster ingewogen.

## **2. MATERIAAL EN METHODEN**

### **2.1 Monstername en monstervoorbewerking**

Eén van de meest belangrijke parameters bij kwantitatieve analyses is de mate van homogeniteit van het monster, vooral wanneer kleine hoeveelheden monster worden ingewogen. Het deelmonster dat genomen wordt moet dezelfde samenstelling hebben als het totale monster, waardoor een goede monstername en monstervoorbewerking noodzakelijk is. Het monster moet zodanig worden voorbereid dat de resultaten zo equivalent mogelijk zijn aan die van de gehele partij door te homogeniseren, te malen en te verdelen.

### **2.2 Materialen**

Er is bij dit onderzoek gemeten met een elemental-analyzer model EA 1108 (Fisons). De monsters zijn voor het eerste gedeelte van het onderzoek op 0,01 mg afgewogen op een analytische balans (Mettler AE 240) en voor het tweede gedeelte van het onderzoek op 0,001 mg nauwkeurig afgewogen op een microbalans (Mettler AT21 Comparator) en met behulp van een monsterwisselaar AS 200-LS (Fisons) in een Opaque kwarts reactorbuis (cilindrisch model) gepakt met wolframoxide en zuiver koper gebracht. Het onderzoek is uitgevoerd met zowel voorgepakte reactorbuizen als zelf gepakte reactorbuizen. Een reactorbuis gaat ongeveer 500 analyses mee, volgens opgave van de fabrikant. De overmaat zuurstof mag niet te groot zijn, dan worden de koperstaafjes snel verbruikt. Het is niet zinvol om de wolframoxide of koperstaafjes te vervangen, omdat de reactorbuis dan zelf ook aan vervanging toe is. Na verbranding van het monster met zuurstof (99,995 %) is het gasmengsel over een kolom met magnesiumperchloraat geleid voor adsorptie van water en zijn de componenten gescheiden op een met Porapak QS gepakte GC-kolom. De componenten worden gedetecteerd met een katharometer (TCD) en het signaal wordt doorgegeven naar een computer ('486'), eerst voorzien van het softwarepakket EAGER 100 en vanaf december 1996 van het softwarepakket EAGER 200 for Windows. Het analyserapport is geregistreerd op een printer

(Epson model LQ-570+ ESC/P2). Als dragergas is helium 99,999 % gebruikt. De gasflow's worden gecontroleerd met een digitale Flowmeter, J&W Scientific ADM-1000.

Als standaarden zijn sulfanylamide ( $C_6H_8N_2O_2S$ ), BBOT (2,5-Bis(5-tert.-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophen) ( $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ )), fenantreen, verrijkt met stikstof en zwavel (Interscience no. 33837520) en cystine (Standard Reference Material 143c; NIST) ( $[SCH_2CH(NH_2)CO_2H]_2$ ) gebruikt. Volgens het certificaat bevat cystine 299,9 mg/g C, 50,3 mg/g H, 266,9 mg/g S, 116,6 mg/g N en 266,3 mg/g O.

Standaard tinnen monstercontainers (0,01 mm Sn folie) voor vaste stof voor meer dan 10 mg inweeg (Interscience no. 24006400) en tinnen monstercontainers voor vaste stof voor minder dan 10 mg inweeg (Interscience no. 24005300) zijn gebruikt.

Als testmonsters zijn grondmonsters en bladeren van het Laboratorium voor Ecotoxicologie (ECO) gebruikt.

## **2.3 Methoden**

### 2.3.1 Optimalisatie chromatogrammen

Tijdens de eerste testen is gebleken dat zowel de retentietijden van waterstof en zwavel als de retentietijden van stikstof en koolstof dicht bij elkaar liggen. Omdat waterstof nu nog niet bij het LAC bepaald wordt, kan het bij de verbranding ontstane water worden afgevangen in een watertrap gevuld met magnesiumperchloraat. Om de pieken van koolstof en stikstof beter te kunnen scheiden is bij verschillende heliumflow's door het meetcircuit de sulfanylamide (standaard) geanalyseerd en zijn de corresponderende retentietijden van de elementen vergeleken.

### 2.3.2 Bepaling van de "flash combustion check" met verschillende zuurstofdrukken

Bij verschillende zuurstofdrukken is de "flash combustion check" uitgevoerd om het tijdstip te bepalen wanneer de zuurstof aan het monster moet worden toegevoegd. De zuurstof moet worden toegevoegd net op het moment dat de monstercontainer begint te smelten.

### 2.3.3 Bepalen monstergrootte bij verschillende zuurstofdrukken

Het is van belang te weten hoeveel monster of standaard afgewogen kan worden, zonder dat de resultaten erdoor nadelig worden beïnvloed. Hoe meer materiaal ingewogen wordt, hoe meer zuurstof voor de verbranding nodig is, hoe minder zuurstofovermaat er is die door koper moet worden gereduceerd, dus hoe langer de koper in de reactorbuis meegaat. Bij twee zuurstofdrukken met beide een zuurstofflow van 25 ml/min zijn met verschillende hoeveelheden standaard sulfanylamide de terugvindingen van de elementen bepaald. De hoeveelheid zuurstof kan ook gewijzigd worden door de flow te veranderen, maar heeft volgens de leverancier niet de voorkeur, omdat dan de reproduceerbaarheid lager wordt. De zuurstofhoeveelheid kan ook nog gewijzigd worden door een andere '*loop*' te plaatsen van bijvoorbeeld 2 of 5 ml. Standaard is een zuurstof*loop* van 10 ml geplaatst. Met de *loop* wordt een constante hoeveelheid zuurstof aan het monster toegevoegd. Deze mogelijke modificaties zijn niet onderzocht.

### 2.3.4 Monstercontainers

In twee typen monstercontainers zijn de elementen in de standaard sulfanylamide geanalyseerd en daarbij is de standaarddeviatie bepaald. Met de F-test is bepaald of er een significant verschil bestaat tussen de varianties van de bepaling van sulfanylamide in beide typen monstercontainers.

In lege monstercontainers van beide typen is de standaarddeviatie (en daarmee gecorreleerd de aantoonbaarheidsgrens) bepaald van de gevonden piekoppervlakken van stikstof en koolstof en met elkaar vergeleken.

### 2.3.5 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrenzen zijn berekend door in tienvoud lege monstercontainers te analyseren en van het oppervlak van stikstof en koolstof de 3s-waarde te bepalen. Met deze 3s-waarden zijn met een theoretische inweeg van 3 mg de elementconcentraties berekend. Om de aantoonbaarheidsgrens van zwavel te berekenen is de standaardstof fenantreen, welke een laag zwavelgehalte bevat, in tienvoud geanalyseerd. Van de gevonden zwavelgehalten is de 3s-waarde (= aantoonbaarheidsgrens) bepaald.

### 2.3.6 Keuze controlestandaard

Van de standaarden fenantreen, BBOT, sulfanylamide en SRM cystine zijn de elementconcentraties in zevenvoud bepaald en de daarbij horende terugvinding en de RSD berekend. De controlestandaard moet onafhankelijk zijn van de standaard voor de kalibratie. De controlestandaard moet goede resultaten geven voor de terugvinding.

### 2.3.7 Analyseresultaten bodemonsters vergelijken met eerdere resultaten

De elementconcentraties zijn bepaald van bodemonsters waarvan eerder koolstof is gemeten. Het verschil van het koolstofgehalte is berekend.

### 2.3.8 Juistheid/systematische afwijking

Van het SRM cystine zijn op verschillende dagen en door twee analisten de elementconcentraties bepaald. Aan de hand van die getallen is de juistheid bepaald en of die juistheid significant verschillend van nul is.

### 2.3.9 Validatie berekeningen EAGER 100 en EAGER 200

De berekeningen van de K-factoren, gemiddelde waarden en elementgehaltes van EAGER 100 en EAGER 200 moeten zijn gevalideerd en zijn handmatig nagerekend.

### 2.3.10 Criteria blancowaarden en K'-factoren

Over een periode van meerdere dagen zijn van de blancowaarden en K'-factoren (zie 3.9) het gemiddelde en de standaarddeviatie bepaald. Met de toets volgens Grubbs zijn de uitbijters verwijderd. De maximale waarde voor de SOP is vastgesteld als het gemiddelde + 3s (naar boven afgerond) en de minimale waarde als het gemiddelde - 3s (naar beneden afgerond).

### 2.3.11 Precisie, herhaalbaarheid en criteria controlekaart

De herhaalbaarheid van cystine is bepaald door op één dag de elementgehaltes in tienvoud te meten en daarvan de standaarddeviatie te bepalen. De binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid van cystine is bepaald door van 5 dagen de s van de gemiddelde dagwaarden van de elementgehaltes te bepalen. De precisie is bepaald als de hoogste standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid of de herhaalbaarheid naar boven afgerond. Deze s is gebruikt voor het vastleggen van de waarschuwingsgrenzen ( $\mu \pm 2s$ ) en de alarmgrenzen ( $\mu \pm 3s$ ) van de controlekaart. Hierbij is  $\mu$  het theoretisch gehalte van een element in cystine.

### 2.3.12 Criteria duplo's

Bij goede resultaten van de andere criteria is gesteld dat maximaal 2 monsters per serie overgemeten mogen worden. De criteria voor duplo's is bepaald aan de hand van de resultaten van vier series monsterbepalingen. In het LAC is  $2s\sqrt{2}$  (s van herhaalbaarheid) als criterium gebruikelijk.

### 2.3.13 Criteria driftstandaard

Op twee dagen zijn na iedere 10 monstermetingen de analyseresultaten van de driftstandaard sulfanylamide in duplo bepaald om de criteria voor drift vast te leggen. In het LAC is 2s van de herhaalbaarheid het gebruikelijke criterium.

## 2.4 Berekening elementconcentratie in monster

Bij dit onderzoek worden met *kalibratiefactoren* (K-factoren) de elementconcentraties in monsters berekend. Voor elk element wordt een K-factor bepaald door een organische standaard met een bekende elementsamenstelling te analyseren volgens de formule [3]:

$$K = \frac{\%_t * W_s}{I_s - I_b} \quad (1)$$

waarin:

- K = K-factor van een element, in mg/μV\*s,
- %<sub>t</sub> = theoretisch percentage van het element in de standaard,
- W<sub>s</sub> = gewicht van de standaard, in mg,
- I<sub>s</sub> = integraal van het piekoppervlak van het element van de standaard, in μV\*s,
- I<sub>b</sub> = integraal van het piekoppervlak van het element van de blanco, in μV\*s.

Het elementgehalte wordt vervolgens berekend volgens de formule [3]:

$$C_e = \frac{10 * \bar{K} * (I_e - I_b)}{W_e} \quad (2)$$

waarin:

- C<sub>e</sub> = elementgehalte, in mg/g,
- $\bar{K}$  = gemiddelde K-factor van het element, in mg/μV\*s,
- W<sub>e</sub> = gewicht van het monster, in mg.

Ook kunnen de elementsamenstellingen bepaald worden met een *Linear Fit* methode of met een *Non Linear Fit* methode. Deze twee methoden zijn niet onderzocht, omdat de leverancier de *K-factor* methode adviseert.



### 3. RESULTATEN

Het onderzoek in dit rapport beschreven is in twee gedeelten uitgevoerd. Bij het eerste gedeelte van het onderzoek is gebruik gemaakt van het softwarepakket EAGER 100 en een GC-kolomtemperatuur van 70 °C. Bij het tweede gedeelte van het onderzoek is gebruik gemaakt van het softwarepakket EAGER 200 en een GC-kolomtemperatuur van 57 °C. Het verschil tussen beide gedeelten wordt in dit rapport aangegeven door het gebruikte softwarepakket te noemen. Afwijkingen van deze instellingen worden apart genoemd.

#### 3.1 Optimalisatie chromatogrammen

Tijdens de eerste testen met EAGER 100 is gebleken dat zowel de retentietijden van waterstof en zwavel als de retentietijden van stikstof en koolstof dicht bij elkaar liggen. Omdat waterstof nog niet bepaald wordt, is het bij de verbranding ontstane water afgevangen in een watertrap gevuld met magnesiumperchloraat. Om de pieken van koolstof en stikstof beter te kunnen scheiden zijn bij verschillende heliumflow's van het meetcircuit (He-M) de standaard sulfanylamide in duplo geanalyseerd en daarvan de retentietijden van de elementen in tabel 1 gezet. De temperatuur van de GC-kolom was ingesteld op 80 °C.

*Tabel 1: Variatie heliumflow van het meetcircuit met de daarbij gevonden retentietijden ( $R_t$ ) van stikstof, koolstof en zwavel (EAGER 100)*

He-flow (ml/min)	$R_t$ N	$R_t$ C	$R_t$ S
100	53	73	377
	53	73	380
90	55	75	403
	56	77	407
80	59	83	445
	59	83	445
70	64	89	490
	65	91	493

In tabel 1 zijn de retentietijden ( $R_t$ ) van de elementen bij de verschillende heliumflow's weergegeven. Hieruit blijkt dat bij verlaging van de flow van He-M (draaggas) de scheiding tussen de koolstof- en stikstofpieken niet sterk verbetert, maar dat wel, volgens verwachting,

de analysetijd toeneemt. De door de leverancier geadviseerde heliumflow van 100 ml/min van het meetcircuit is gehandhaafd.

Bij het tweede gedeelte van het onderzoek is gebruik gemaakt van het softwarepakket EAGER 200. Het bleek dat met dit softwarepakket de stikstof- en de koolstofpiek soms niet correct gedetecteerd werden. Daarom zijn de retentietijden van de elementen van de standaard sulfanylamide bepaald bij lagere temperaturen van de GC-kolom dan de 70 °C van het eerste gedeelte van het onderzoek. De heliumflow voor het meetcircuit blijft hierbij ingesteld op 100 ml/min.

*Tabel 2: Variatie temperatuur GC-kolom met de daarbij gevonden retentietijden ( $R_t$ ) van stikstof, koolstof en zwavel (EAGER 200)*

Temp. ° C	$R_t$ N	$R_t$ C	$R_t$ S
40	55	110	> 990
40	50	105	> 990
45	55	105	> 990
45	50	100	> 990
50	55	100	> 990
55	55	95	885
57	50	90	765
60	55	90	755

In tabel 2 zijn de retentietijden van de elementen bij de verschillende GC-kolomtemperaturen weergegeven. Hieruit blijkt dat door verlaging van de temperatuur van de GC-kolom de koolstof- en stikstofpieken beter worden gescheiden en dat de analysetijd, zoals verwacht, langer wordt. Wat opvalt is dat de retentietijd van stikstof niet verandert bij een andere temperatuur van de GC-kolom. Als optimale kolomtemperatuur is 57 °C gekozen, omdat dan binnen een analysetijd van 990 seconden de pieken het best gescheiden zijn.

### 3.2 Bepaling van de "flash combustion check" met verschillende zuurstofdrukken

Bij verschillende zuurstofdrukken is de "flash combustion check" uitgevoerd om het tijdstip te bepalen wanneer de zuurstof aan het monster moet worden toegevoegd. De zuurstof moet worden toegevoegd juist op het moment dat de monstercontainer begint te smelten.

*Tabel 3: Flash combustion check bij verschillende zuurstofdrukken (flow = 25 ml/min)*

zuurstofdruk (kPa)	tijdstip flashlight (s)
150	14
140	15
130	14
120	14
110	15
100	14

In tabel 3 zijn de resultaten van het tijdstip van verbranding van een lege monstercontainer na injectie van de "flash combustion check" bij verschillende zuurstofdrukken vermeld. Hieruit blijkt dat de zuurstofdruk geen invloed heeft op het tijdstip van verbranding na injectie.

### 3.3 Bepalen monstergrootte bij verschillende zuurstofdrukken

Het is van belang te weten hoeveel monster of standaard afgewogen kan worden, zonder dat de resultaten erdoor nadelig worden beïnvloed. Hoe meer materiaal ingewogen wordt, hoe meer zuurstof voor de verbranding nodig is, hoe minder zuurstofovermaat er is die door koper moet worden gereduceerd, dus hoe langer de koper in de reactorbuis meegaat. Volgens de leverancier zou een reactorbuis 500 analyses mee kunnen gaan bij steeds dezelfde soort monsters. Het zuurstofverbruik is dan bekend en de hoeveelheid zuurstof kan daarop aangepast worden door de zuurstofdruk te wijzigen.

*Tabel 4: Terugvindingen in sulfanylamide bij verschillende ingewogen hoeveelheden met een zuurstofdruk van 150 kPa en een zuurstofflow van 25 ml/min*

inweeg (mg)	% N	% C	% S
1.31	97.2	99.3	97.6
1.33	103.5	105.0	103.9
2.41	102.9	102.3	104.3
4.86	101.9	99.6	104.0
4.95	102.6	99.9	105.3
9.97	107.1	100.4	107.1
10.32	107.9	100.4	108.7
14.89	111.6	99.8	107.3
15.03	112.2	100.9	105.7
19.32	113.0	100.2	105.3
20.99	116.2	99.8	108.1

In de tabellen 4 en 5 zijn bij zuurstofdrukken van 150 kPa en 125 kPa met beide een zuurstofflow van 25 ml/min met verschillende hoeveelheden standaard sulfanylamide de terugvindingen van de elementen bepaald. Er moet voor gezorgd worden dat de zuurstofdruk niet lager wordt dan de heliumdruk van het meetcircuit, omdat anders terugslag optreedt.

*Tabel 5: Terugvindingen in sulfanylamide bij verschillende ingewogen hoeveelheden met een zuurstofdruk van 125 kPa en een zuurstofflow van 25 ml/min*

inweeg (mg)	% N	% C	% S
1.52	100.3	102.3	101.6
1.62	100.5	102.0	101.8
3.26	102.0	100.1	100.8
3.64	102.5	100.3	101.4
4.87	104.3	100.7	101.5
5.56	106.2	101.6	102.8
9.22	107.2	100.0	101.2
10.66	109.4	100.3	101.4
15.01	113.0	100.7	101.3
15.44	114.2	100.4	101.2

Uit de tabellen 4 en 5 blijkt dat bij de onderzochte zuurstofdrukken een ingewogen hoeveelheid standaard sulfanylamide van meer dan 5 mg de terugvindingen van stikstof hoger worden. De leverancier van het apparaat adviseert voor standaarden maximaal 3 - 4 mg in te wegen, omdat bij meer ingewogen materiaal de verbranding te heftig wordt. De oorspronkelijke druk van 125 kPa en een flow van 25 ml/min blijft gehandhaafd.

*Tabel 6: Elementconcentraties bij verschillende ingewogen hoeveelheden monster met daarbij het verschil met een vorige analyse*

inweeg (mg)	elementconcentraties			verschil t.o.v. 182 mg/g
	mg/g N	mg/g C	mg/g S	% C
0.86	11	194	< 5	+ 7.1
1.19	12	200	< 5	+ 10.4
1.94	11	184	< 5	+ 1.4
2.49	12	192	< 5	+ 5.6
2.67	11	185	< 5	+ 1.9
4.52	11	180	< 5	- 1.0
4.89	12	190	< 5	+ 4.6
5.42	12	183	< 5	+ 1.1
7.49	< 2	190	< 5	+ 4.8
7.91	< 2	188	< 5	+ 3.6
9.39	< 2	199	< 5	+ 9.6
10.33	< 2	191	< 5	+ 5.5
19.75	< 2	192	< 5	+ 5.9
20.02	12	189	< 5	+ 4.1
38.49	12	190	< 5	+ 4.7
50.9	< 2	195	< 5	+ 7.5

Met de hiervoor optimale instellingen zijn met verschillende hoeveelheden monster de elementgehalten van een grondmonster bepaald. Van dit monster is het koolstofpercentage al eerder gemeten (182 mg/g) en kan er een vergelijking mee worden gemaakt. Uit tabel 6 blijkt dat tot een inweeg van 50 mg van dit monster er geen verschillen in de terugvinding van koolstof zijn te zien. De leverancier van de CNS-analyzer adviseert voor monsters echter niet meer dan 10 mg in te wegen vanwege de kans op een te heftige verbranding.

### 3.4 Monstercontainers

Er zijn twee typen monstercontainers voor de elementanalyse in vaste stoffen. Het is belangrijk te weten in welke monstercontainers de bepaling het nauwkeurigst uitgevoerd kan worden. In tabel 7 zijn in de twee typen monstercontainers de elementen in de standaard sulfanylamide geanalyseerd en daarvan de standaarddeviatie bepaald.

Tabel 7: Elementconcentraties van sulfanylamide in twee typen containers

	kleine monstercontainers			standaard monstercontainers		
	N (mg/g)	C (mg/g)	S (mg/g)	N (mg/g)	C (mg/g)	S (mg/g)
	163	413	182			
	164	417	182			
	163	418	189	162	419	186
	165	417	185	166	425	188
	166	421	186	167	427	188
	166	417	186	164	426	187
	161	410	186	167	431	190
	166	423	187	168	432	190
	165	422	191	166	428	190
	167	427	194	162	418	183
s	1.8	4.9	3.7	2.3	5.1	2.4
theoretisch gehalte	162.7	418.4	186.2	162.7	418.4	186.2

In tabel 8 is met de F-test bepaald of er een significant verschil bestaat tussen de varianties van de bepaling van sulfanylamide in beide typen monstercontainers.

De  $F_{\text{berekend}}$  wordt als volgt berekend:

$$F_{\text{berekend}} = \frac{(s_1)^2}{(s_2)^2} \quad (\text{in teller de grootste s-waarde}) \quad (3)$$

Tabel 8: F-test van de varianties van beide typen monstercontainers

	F-Test N		F-Test C		F-Test S	
	standaard	klein	standaard	klein	klein	standaard
s (mg/g)	2.3	1.8	5.1	4.9	3.7	2.4
vrijheidsgraden	n = 8	m = 10	n = 8	m = 10	n = 10	m = 8
$F_{\text{berekend}}$	1.63		1.08		2.38	
$F_{(\text{tabel } 0.05; n-1, m-1)}$	3.30		3.30		3.69	

Voor alle drie elementen is  $F_{\text{berekend}}$  kleiner dan de  $F_{\text{tabel}}$ . Dit betekent dat er geen significant verschil aanwezig is tussen de varianties van beide types monstercontainers voor alle drie elementen.

Tabel 9: *Piekoppervlak van stikstof en koolstof in standaard en kleine monstercontainers*

standaard monstercontainers		kleine monstercontainers	
area N	area C	area N	area C
12847	1491	12564	572
12829	1390	12642	962
12833	1150	12624	518
12849	1784	12787	1547
12961	1761	12973	3409
12668	970	12649	540
12793	1209	12882	618
12775	2008	13357	
12754	1231	12590	577
12854	2094	12692	718
s	77	243	943

In tabel 9 is de standaarddeviatie bepaald van stikstof en koolstof in tien lege standaard monstercontainers en tien lege kleine monstercontainers van de gevonden piekoppervlakken. Hieruit blijkt dat de standaarddeviatie (en daarmee gecorreleerd de aantoonbaarheidsgrens) van kleine monstercontainers driemaal hoger is dan van de standaard monstercontainers. Daarom zullen de kleine monstercontainers niet operationeel worden gebruikt voor de analyses, maar de standaard containers.

### 3.5 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrenzen zijn berekend met EAGER 100 door in tienvoud lege monstercontainers te analyseren. Van de tien bepalingen is van het oppervlak van stikstof en koolstof de 3s-waarde bepaald.. Met deze 3s-waarden zijn, zonder blancoaftrek en met een theoretische inweeg van 3 mg, de elementconcentraties berekend.

Voor zwavel kan op deze wijze geen aantoonbaarheidsgrens worden berekend, omdat er geen zwavelpiek aanwezig is bij de bepaling van een monstercontainer. Om de aantoonbaarheidsgrens van zwavel te berekenen is de standaardstof fenantreen, welke een laag zwavelgehalte bevat, geanalyseerd. Van de zwavelgehalten is de 3s-waarde bepaald.

Tabel 10: Berekening aantoonbaarheidsgrenzen

	N (oppervlak)	C (oppervlak)	S (mg/g)
1	118901	13038	9
2	107569	20747	5
3	115751	12347	5
4	113492	9903	5
5	116271	14293	5
6	117539	6486	5
7	116201	12300	5
8	100205	9025	5
9	105613	9507	5
10	101170	9552	4
gemiddelde	111271	11720	5.2
s	7008	3918	1.3
3s	21024	11753	3.9
aantoonbaarheidsgrens (mg/g)	2	0.4	3.9

Uit tabel 10 blijkt dat de aantoonbaarheidsgrens voor stikstof 2 mg/g, voor koolstof 0,4 mg/g en voor zwavel 3,9 mg/g bedraagt. Van vier series gemalen monsters bladeren en naalden zijn met EAGER 200 de elementgehalten bepaald. Uit die resultaten blijkt dat de aantoonbaarheidsgrens van koolstof 2 mg/g bedraagt, en voor zwavel 5 mg/g. Voor stikstof kan een aantoonbaarheidsgrens van 2 mg/g aangehouden worden.

### 3.6 Keuze controlestandaard

In standaard monstercontainers zijn van de standaarden fenantreen, BBOT, sulfanylamide en SRM cystine de elementconcentraties in zevenvoud bepaald en de daarbij horende terugvinding en de RSD berekend.

$$RSD = \frac{s}{\text{gevonden gemiddelde waarde}} * 100 \% \quad (4)$$



Tabel 11: Terugvindingen van elementen in verschillende standaardstoffen

standaard		elementconcentraties (mg/g)		
		N	C	S
cystine	theoretisch	116.6	299.9	266.9
	gevonden	115.7 (99.2 %)	298.4 (99.5 %)	264.7 (99.2 %)
	s	0.9	2.1	4.4
	% RSD	0.7	0.7	1.7
fenantreen	theoretisch	1.76	935.6	4.52
	gevonden	2.8 (161.1 %)	945.3 (101.0 %)	7.0 (155.9 %)
	s	0.7	13.5	1.8
	% RSD	24.5	1.4	25.6
BBOT	theoretisch	65.1	725.3	74.4
	gevonden	65.5 (100.6 %)	711.9 (98.1 %)	73.2 (98.4 %)
	s	0.9	9.3	1.3
	% RSD	1.4	1.3	1.8
sulfanylamide	theoretisch	162.7	418.4	186.2
	gevonden	162.7 (100.0 %)	414.9 (99.2 %)	182.5 (98.0 %)
	s	1.7	5.3	3.8
	% RSD	1.0	1.3	2.1

In tabel 11 zijn de resultaten vermeld van in zevenvoud bepaalde elementconcentraties van de standaarden fenantreen, BBOT en sulfanylamide en het SRM cystine. Hieruit blijkt dat zowel de terugvinding als de RSD voor de bepaling van stikstof en zwavel in fenantreen hoog zijn. Dit wordt veroorzaakt door de lage gehalten van deze elementen in de standaard. Deze gehalten zijn lager dan de aantoonbaarheidsgrens. Deze standaard is dan ook niet geschikt als controlestandaard. Standaard BBOT en standaard referentiemateriaal cystine zijn door de goede resultaten van de terugvinding en door de hoogte van de elementgehalten wel geschikt als controlestandaard. Er wordt voor het standaard referentiemateriaal cystine gekozen, omdat deze stof herleidbaar is naar NIST. De controlestandaard is ook onafhankelijk van de standaard voor kalibratie (sulfanylamide).

### 3.7 Analyseresultaten bodemonsters vergelijken met eerdere resultaten

Met EAGER 100 zijn in duplo de elementconcentraties bepaald van bodemonsters. Tevens is het verschil van het koolstofgehalte t.o.v. het resultaat van ECO in de tabel vermeld.

*Tabel 12: Vergelijken resultaten van bodemonsters met eerdere resultaten*

monster	N (mg/g)	C (mg/g)	S (mg/g)	C (mg/g) ECO	verschil (mg/g) C
E930423A	3.9	39	< 5	38	+ 1
	3.9	39	< 5		
E930423B	< 2	387	11	367	+ 15
	26	377	10		
E930611C	2.8	46	< 5	49	- 3.5
	3.2	45	< 5		
E930624D	12	182	< 5	182	0
	12	182	< 5		
E930624E	< 2	14	< 5	15	- 0.5
	< 2	15	< 5		
E930624F	< 2	4	< 5	3	+ 1
	< 2	4	< 5		
E930707G	2.8	25	< 5	24	+ 1
	2.7	25	< 5		
E930707I	< 2	15	< 5	16	- 2
	< 2	13	< 5		
E930715J	2.9	29	< 5	26	+ 2
	2.6	27	< 5		
E930715K	2.8	24	< 5	30	- 6
	2.6	24	< 5		
E930715L	4.3	46	< 5	43	+ 4
	3.9	48	< 5		
E930720M	2.1	22	< 5	22	+ 0.5
	2.1	23	< 5		
E930720N	2.4	24	< 5	25	+ 0.5
	2.5	27	< 5		

Uit tabel 12 blijkt dat de analyseresultaten van koolstof redelijk overeenkomen met de resultaten eerder gevonden door ECO.

### 3.8 Juistheid/systematische afwijking

Van de controlestandaard (SRM cystine) zijn met EAGER 200 op verschillende dagen en door twee analisten de elementconcentraties bepaald. Aan de hand van die getallen is de juistheid (gemiddelde waarde - theoretische waarde) bepaald [10]. Als de onzekerheid van de referentiewaarde (voor alle elementen in cystine 0,05 mg/g) kleiner is dan de onzekerheid van de gemiddelde meetwaarde (is hier voor alle elementen het geval) dan is de juistheid niet significant verschillend van nul indien [10]:

$$t_{0.975,N-1} * \frac{s_x}{\sqrt{N}} > | \text{Juistheid} | \quad (5)$$

waarbij:

$s_x$  = standaardafwijking van geldige meetwaarden

$N$  = aantal geldige waarnemingen

$t_{0.975,N-1}$  = Student t voor 97,5 % zekerheid en N-1 vrijheidsgraden [11, 12]

Tabel 13: Juistheid/systematische afwijking

	N	C	S	n	Grubbs kritische waarde	Grubbs toets- grootheid N	Grubbs toets- grootheid C	Grubbs toets- grootheid S
	mg/g	mg/g	mg/g					
1	116	300	266	1		1.314	0.788	0.202
2	119	301	267	2		0.438	1.328	0.173
3	uitbijter	300	266	3	1.155		0.788	0.202
4	118	300	265	4	1.481	0.146	0.788	0.577
5	120	295	265	5	1.715	1.022	1.909	0.577
6	118	300	263	6	1.887	0.146	0.788	1.328
7	118	297	273	7	2.020	0.146	0.830	2.425
8	119	300	268	8	2.126	0.438	0.788	0.548
9	115	299	268	9	2.215	1.898	0.249	0.548
10	121	296	265	10	2.290	1.606	1.369	0.577
11	120	297	269	11	2.355	1.022	0.830	0.924
12	118	298	263	12	2.412	0.146	0.290	1.328
13	117	298	267	13	2.462	0.730	0.290	0.173
gemiddelde	118.3	298.5	266.5					
theoretisch	116.6	299.9	266.9					
juistheid	1.7	-1.4	-0.4					
s	1.7	1.9	2.7					
onzekerheid	1.1	1.1	1.6					

Volgens tabel 13 geldt alleen voor zwavel dat de juistheid niet significant verschillend van nul is. Voor koolstof en stikstof is de juistheid dus significant verschillend van nul. Eén uitbijter voor N is met de Grubbs-toets verwijderd.

### 3.9 Validatie berekeningen EAGER 100 en EAGER 200

De berekeningen van de K-factoren, gemiddelde waarden en elementgehaltes van EAGER 100 en EAGER 200 zijn ook handmatig berekend en correct gebleken. Wel moeten voor iedere kalibratie de gegevens van de blanco en de K-factoren worden gewist.

Bij EAGER 200 is de door het programma berekende K-factor niet volgens de formule berekend, maar heeft de waarde:  $100/(\text{correcte K-factor van de formule})$ . Deze factor wordt in SOP LAC/M369/01 en in dit rapport K'-factor genoemd. Deze fout is aan de leverancier gemeld en zal worden hersteld. De gemiddelde waarden en de elementgehaltes worden echter wél goed berekend, zodat er geen foutieve resultaten ontstaan.

### 3.10 Criteria blancowaarden en K'-factoren

Over een periode van negen dagen zijn van de blancowaarden en K'-factoren (zie 3.9) het gemiddelde en de standaarddeviatie bepaald. Met de toets volgens Grubbs zijn de uitbijters verwijderd. De maximale waarde voor de SOP is vastgesteld als het gemiddelde + 3s (naar boven afgerond) en de minimale waarde als het gemiddelde - 3s (naar beneden afgerond).

Tabel 14: Criteria blancowaarden en K'-factoren

datum	blancowaarden		K'-factoren		
	N	C	N	C	S
23 jan. '97	118549	11164	0.220E+07	0.648E+07	0.299E+07
24 jan. '97	113851	9585	0.205E+07	0.631E+07	0.290E+07
28 jan. '97	118164	11642	0.234E+07	0.638E+07	0.284E+07
29 jan. '97	107649	9159	0.208E+07	0.621E+07	0.278E+07
30 jan. '97	102535	11939	0.208E+07	0.626E+07	0.278E+07
3 feb. '97	108012	11707	0.213E+07	0.643E+07	0.284E+07
4 feb. '97	97540	8303	0.183E+07	0.574E+07	0.248E+07
5 feb. '97	113469	uitbijter	uitbijter	uitbijter	uitbijter
6 feb. '97	102370	8873	0.208E+07	0.621E+07	0.275E+07
gemiddelde	109971	10500	0.210E+07	0.626E+07	0.280E+07
s	7436	1457	0.154E+06	0.246E+06	0.159E+06
gem - 3s	87663	6129	0.163E+07	0.551E+07	0.232E+07
gem + 3s	132279	14871	0.257E+07	0.700E+07	0.329E+07
n	9	8	8	8	8

De minimum blancowaarden voor de SOP is volgens tabel 14 voor stikstof 87000  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  en voor koolstof 6100  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ . De maximum blancowaarden is voor stikstof 133000  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  en voor koolstof 14900  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ . Voor zwavel moet de blancowaarde altijd 0  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  zijn.

De minimum K'-factoren voor de SOP is voor stikstof 0,163E+07, voor koolstof 0,551E+07 en voor zwavel 0,232E+07. De maximum K'-factoren is voor stikstof 0,257E+07, voor koolstof 0,700E+07 en voor zwavel 0,329E+07. De eenheid van deze K'-factoren is  $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ .

### 3.11 Precisie, herhaalbaarheid en criteria controlekaart

De herhaalbaarheid van cystine is bepaald door op één dag de elementgehalten in tienvoud te meten en daarvan de standaarddeviatie te bepalen. De reproduceerbaarheid van cystine is bepaald door van 5 dagen de s van de gemiddelde dagwaarden van de elementgehalten te bepalen.

Tabel 15: Analyseresultaten in cystine

datum	N (mg/g)	C (mg/g)	S (mg/g)
23 jan. '97	116	300	266
24 jan. '97	119	301	267
28 jan. '97	105	300	266
29 jan. '97	118	300	265
30 jan. '97	116	295	265
s (reproduceerbaarheid)	5.6	2.4	0.8
s (herhaalbaarheid, n=10)	4.1	1.1	5.2
$\mu$	117	300	267
s (precisie)	6	3	6
$\mu+2s$ (bovenste waarschuwingsgrens)	129	306	279
$\mu-2s$ (onderste waarschuwingsgrens)	105	294	255
$\mu+3s$ (bovenste alarmgrens)	135	309	285
$\mu-3s$ (onderste alarmgrens)	99	291	249

In tabel 15 is de precisie voor de SOP berekend als de hoogste standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid of de herhaalbaarheid naar boven afgerond van analyses in cystine. De precisie voor stikstof is 6 mg/g, voor C 3 mg/g en voor zwavel 6 mg/g. De waarschuwingsgrenzen ( $\mu \pm 2s$ ) en de alarmgrenzen ( $\mu \pm 3s$ ) zijn hiervan afgeleid. Hierbij is  $\mu$  het theoretisch gehalte van een element in cystine.

### 3.12 Criteria duplo's

Bij goede resultaten van de andere criteria is gesteld dat maximaal 2 monsters per serie overgemeten mogen worden. Aan de hand van de resultaten van vier series monsterbepalingen is bepaald dat een duplometing herhaald moet worden als het verschil tussen de meting en het gemiddelde meer dan 15 % van het gemiddelde bedraagt. Voor het LAC geldt  $2s\sqrt{2}$  als duplo-criterium.

### 3.13 Criteria driftstandaard

Op twee dagen zijn na iedere 10 monstermetingen de analyseresultaten van de driftstandaard sulfanylamide in duplo bepaald om de criteria voor drift vast te leggen.

*Tabel 16: Criteria driftstandaard*

	N(mg/g)	C (mg/g)	S (mg/g)
3 feb. '97	169	419	159
	171	414	164
	171	417	156
	173	418	166
4 feb. '97	165	416	184
	160	416	188
	165	417	187
	164	416	183
	161	417	177
	168	417	181
theoretisch	162.7	418.4	186.2
theor. - 2s	151	412	174
theor. + 2s	175	424	198
theor. - 10%	146	377	168
theor. + 10%	179	460	205

Vergeleken met het bij het LAC voor veel methoden gangbare verschil van '2s' is hier gekozen voor een enigszins minder streng criterium namelijk een verschil van maximaal 10 % met het theoretisch gehalte.

#### 4. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

De elementanalyse met de CNS-analyzer is eenvoudig. Een hoeveelheid monster wordt afgewogen en de elementanalyzer bepaalt de elementgehalten in de gewenste eenheid. Er is een SOP (Standard Operating Procedure) gemaakt voor de bepaling van koolstof, stikstof en zwavel in vaste monsters. Een enkelvoudige analyse duurt ongeveer 15 minuut. De kalibratie en de controle van de kalibratie met een controlestandaard (in duplo) duurt in totaal ongeveer 2 uur. Daarna kunnen in duplo monsters worden gemeten met om de tien monsterbepalingen een driftstandaard ook in duplo. Als de gemiddelde elementgehalten van de driftstandaard meer dan 10 % van het theoretisch gehalte verschillen worden de analyseresultaten van monsters voor en na de driftstandaard verworpen. Een duplometing moet worden herhaald als het verschil tussen de meting en het gemiddelde meer dan 15 % van het gemiddelde bedraagt. Met de huidige monsterwisselaar kan 50 analyses worden gemeten, maar kan met drie extra monstertrays uitgebreid worden tot 200 analyses. Volgens de leverancier is het na ongeveer 50 analyses met wisselende samenstelling gewenst de overgebleven as uit de reactorbuis te verwijderen, zodat die genoemde uitbreiding weinig zin heeft. Na ongeveer 200 analyses moet de gehele reactorbuis vervangen worden. Er kan eventueel 's-nachts gemeten worden, zodat overdag de monsters in de monstercontainers afgewogen kunnen worden en in de monstertray kunnen worden geplaatst.

De vervanging van het softwarepakket EAGER 100 door EAGER 200 is zinvol geweest. De kans op fouten is gereduceerd en het bedieningsgemak vereenvoudigd.

De waterstofpiek werd vaak niet geïdentificeerd door het softwarepakket EAGER 100, waardoor een andere piek voor waterstof werd aangezien. Met het nieuw aangeschafte softwarepakket EAGER 200 zijn de retentietijden binnen bepaalde grenzen vast te leggen, waardoor de pieken wel goed geïdentificeerd worden.

Door de uitgevoerde uitbreiding van de CNS-analyzer met een analytische microbalans wordt het gewicht van een standaard of monster direct in de computer gebracht, waardoor de kans op fouten is verminderd.

De berekeningen van de K-factoren, gemiddelde waarden en elementgehaltes van EAGER 100 en EAGER 200 zijn met de hand nagerekend en blijken correct. Wel moet voor iedere kalibratie de gegevens van de blanco en de K-factoren worden gewist.

Bij EAGER 200 is de door het programma berekende K-factor niet volgens de formule, maar  $100/(\text{correcte K-factor})$ . Deze factor in het EAGER 200 programma wordt in SOP LAC/M369/01 en in dit rapport K'-factor genoemd. De gemiddelde waarden en de elementgehaltes worden echter wél goed berekend.

Omdat waterstof nog niet bepaald wordt en het bij de verbranding ervan ontstane water kan storen op de zwavelbepaling wordt dat water afgevangen. Hiervoor is een teflonslang van 3 meter vervangen door een watertrap. Dit is een glazen buisje gevuld met magnesiumperchloraat. Door deze wijziging is bij eenzelfde instelling van het apparaat door het grotere volume van de watertrap de analysetijd langer geworden. De magnesiumperchloraat in de watertrap gaat ongeveer 300 analyses mee. Als een waterstofpiek na de koolstofpiek verschijnt moet de magnesiumperchloraat in ieder geval worden vervangen.

Door verlaging van de flow van het draaggas wordt de scheiding tussen de koolstof- en stikstofpieken niet zichtbaar beter, maar neemt wel de analysetijd toe. De door de leverancier geadviseerde heliumflow van 100 ml/min van het meetcircuit blijft daarom gehandhaafd.

Door verlaging van de temperatuur van de GC-kolom worden de koolstof- en stikstofpieken beter gescheiden en wordt de analysetijd, zoals verwacht, langer. Als optimale kolomtemperatuur is 57 °C gekozen, omdat dan binnen een analysetijd van 990 seconden de pieken volledig gescheiden zijn.

Het blijkt dat de zuurstofdruk geen invloed heeft op het tijdstip van verbranding na injectie en ook niet op de hoeveelheid in te wegen materiaal. De oorspronkelijke druk van 125 kPa en een flow van 25 ml/min blijft gehandhaafd. Er moet niet meer dan 4 mg standaard en niet meer dan 10 mg monster afgewogen worden, hoewel tot een inweeg van 50 mg van een monster er geen verschillen in de terugvinding van koolstof zijn te zien. De leverancier van de CNS-analyzer



adviseert voor monsters echter niet meer dan 10 mg in te wegen vanwege de kans op een te heftige verbranding.

Er zijn twee typen monstercontainers voor de elementanalyse in vaste stoffen getest. Het blijkt dat voor de meting van sulfanylamide er geen significant verschil aanwezig is tussen de varianties van beide types monstercontainers.

Wel blijkt dat bij de analyse van lege monstercontainers de standaarddeviatie van kleine monstercontainers driemaal hoger is dan van de standaard monstercontainers. Hierdoor worden ook de aantoonbaarheidsgrenzen bij het gebruik van kleine monstercontainers driemaal hoger. Daarom zullen de kleine monstercontainers niet operationeel worden gebruikt voor de analyses, maar de standaard containers.

De berekende aantoonbaarheidsgrens bedraagt voor stikstof 2 mg/g ( $3s_{\text{blanco}}$ ), voor koolstof 0,4 mg/g ( $3s_{\text{blanco}}$ ) en voor zwavel 3,9 mg/g ( $3s_{\text{fenantreen}}$ ). Uit de resultaten van vier series gemalen monsters bladeren en naalden blijkt dat de aantoonbaarheidsgrens van koolstof 2 mg/g moet bedragen en voor zwavel 5 mg/g om niet teveel monsters te moeten afkeuren. Voor stikstof kan een aantoonbaarheidsgrens van 2 mg/g aangehouden worden.

De minimum blancowaarden die in de SOP gehanteerd zullen gaan worden zijn: voor stikstof 87000  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  en voor koolstof 6100  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ . De maximum blancowaarden is voor stikstof 133000  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  en voor koolstof 14900  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ . Voor zwavel moet de blancowaarde altijd 0  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$  zijn.

De minimum K'-factoren voor de SOP is voor stikstof 0,163E+07, voor koolstof 0,551E+07 en voor zwavel 0,232E+07. De maximum K'-factoren is voor stikstof 0,257E+07, voor koolstof 0,700E+07 en voor zwavel 0,329E+07 (met de K'-factoren in de hier de gebruikelijke eenheid).

De precisie is voor de SOP bepaald als de hoogste standaarddeviatie van analyses in cystine van of de reproduceerbaarheid of de herhaalbaarheid naar boven afgerond. Deze s is gebruikt voor het vastleggen van de waarschuwingsgrenzen ( $\mu \pm 2s$ ) en de alarmgrenzen ( $\mu \pm 3s$ ) van de controlekaart. Hierbij is  $\mu$  het theoretisch gehalte van een element in cystine. De precisie voor stikstof is 6 mg/g, voor C 3 mg/g en voor zwavel 6 mg/g. De waarschuwingsgrenzen ( $\mu \pm 2s$ ) en de alarmgrenzen ( $\mu \pm 3s$ ) voor de controlekaart zijn hiervan afgeleid.

Bij goede resultaten van de andere criteria mogen maximaal 2 monsters per serie overgemeten worden. Aan de hand van de resultaten van vier series monsterbepalingen is bepaald dat een duplometing herhaald moet worden als het verschil tussen de meting en het gemiddelde meer dan 15 % van het gemiddelde bedraagt.

Na iedere 10 monstermetingen wordt in duplo de standaard sulfanylamide bepaald om vast te stellen of drift optreedt. Er is gekozen voor een maximaal verschil van 10 % met het theoretisch gehalte.

In zevenvoud zijn de elementconcentraties bepaald van de standaarden fenantreen, BBOT en sulfanylamide en de SRM cystine. Het blijkt dat de terugvinding en de RSD voor de bepaling van stikstof en zwavel in fenantreen hoog is. Dit wordt veroorzaakt door de lage gehalten van deze elementen in de standaard. Deze gehalten zijn lager dan de aantoonbaarheidsgrens. Deze standaard is dan ook niet geschikt als controlestandaard. Standaard BBOT en standaard referentiemateriaal cystine zijn door de goede resultaten van de terugvinding en door de hoogte van de elementgehalten wel geschikt als controlestandaard. Er wordt voor de standaard referentiemateriaal cystine gekozen, omdat deze stof herleidbaar is naar NIST. De controlestandaard is onafhankelijk van de standaard voor kalibratie (sulfanylamide).

## LITERATUUR

1. Fisons Instruments.  
Instruction Manual EA 1108 Elemental Analyzer.  
Rev. C794-PM1.
2. Carlo Erba Strumentazione.  
Eager 100 Instruction Manual, november 1986.
3. CE Instruments.  
Instruction Manual Eager 200 For Windows™.  
Rev. 0596mv; versie 1.00
4. Operating Instructions, J&W model ADM1000, Intelligent Flowmeter.
5. Groot, A.C. de en J. Agterberg.  
Validatie van de bepaling van totaal koolstof en stikstof met behulp van de element analyser model 1106 van Carlo Erba Strumentazione.  
ECO-notitie 94-04, september 1994.
6. Groot, A.C. de, J. Agterberg en W.J.G.M. Peijnenburg.  
Validatie van de bepaling van organisch en anorganisch koolstof met behulp van de element analyser model 1106 van Carlo Erba Strumentazione.  
ECO-notitie 95-01, februari 1995.
7. Analysevoorschrift voor de bepaling van elementair koolstof, waterstof en stikstof m.b.v. de Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106.  
SOP ECO/197/01, december 1993.

8. Bedieningsvoorschrift Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106.  
SOP ECO/196/01, december 1993.
9. Bepaling van elementair koolstof, stikstof en zwavel in vaste monsters.  
SOP LAC/M369/00, mei 1996.
10. Elementanalyse van stikstof, koolstof en zwavel in vaste monsters.  
SOP LAC/M369/01, februari 1997.
11. Wiel, H.J. van de, M.A.F.P. van Rooij en H. Janssens.  
Prestatiekenmerken voor meetmethoden.  
RIVM-rapportnummer: 219101004, november 1994.
12. CRC.  
Handbook of Chemistry and Physics.  
77<sup>TH</sup> edition, 1996-1997, pag. A-105.
13. National Institute of Standards & Technology.  
Certificate of Analysis.  
Standard Reference Material 143c (cystine), november 1991.